

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5171069号
(P5171069)

(45) 発行日 平成25年3月27日 (2013.3.27)

(24) 登録日 平成25年1月11日 (2013.1.11)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 31/32 (2006.01)

B O 1 J 31/32 A

B O 1 D 53/86 (2006.01)

B O 1 D 53/36 Z A B C

B O 1 D 53/94 (2006.01)

B O 1 D 53/36 1 O 3 C

B O 1 J 31/28 (2006.01)

B O 1 J 31/28 A

B O 1 J 31/26 (2006.01)

B O 1 J 31/26 A

請求項の数 11 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-53989 (P2007-53989)
 (22) 出願日 平成19年3月5日 (2007.3.5)
 (65) 公開番号 特開2008-212831 (P2008-212831A)
 (43) 公開日 平成20年9月18日 (2008.9.18)
 審査請求日 平成22年3月2日 (2010.3.2)

前置審査

(73) 特許権者 391018341
 株式会社 N B C メッシュテック
 東京都日野市豊田2丁目50番地の3
 (74) 代理人 100087398
 弁理士 水野 勝文
 (74) 代理人 100067541
 弁理士 岸田 正行
 (74) 代理人 100126147
 弁理士 川上 成年
 (72) 発明者 渡部 泰佳
 東京都日野市豊田2丁目50番地の3 N
 B C 株式会社内
 (72) 発明者 中山 鶴雄
 東京都日野市豊田2丁目50番地の3 N
 B C 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】防塵性を有する触媒担持体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面が樹脂からなる基体と、
無機微粒子と触媒微粒子を含み、前記触媒微粒子は前記無機微粒子に吸着して固定され
、前記無機微粒子は当該無機微粒子表面に結合したシランモノマーの不飽和結合部と前記
基体の表面の樹脂との化学結合により、前記基体に固定された触媒微粒子層と、
 を有し、

前記触媒微粒子層の表面には、前記触媒微粒子同士の径の差や一部の前記触媒微粒子同士が重なること、により形成された凹凸が備わり、

前記触媒微粒子は、酸化触媒微粒子であり、かつ、遷移金属あるいは貴金属から選ばれる1種以上の金属元素の化合物であり、

前記酸化触媒微粒子に含まれる金属元素の原子数濃度が、前記触媒微粒子層中の全元素の原子数に対して0.01%以上30%以下であり、

前記無機微粒子の比表面積が80m²/g以上であることを特徴とする防塵性を有する触媒担持体。

【請求項 2】

前記基体の表面の樹脂は、耐熱性を有する樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載の防塵性を有する触媒担持体。

【請求項 3】

前記化学結合は、グラフト重合であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の防塵

10

20

性を有する触媒担持体。

【請求項 4】

前記グラフト重合は、放射線グラフト重合であることを特徴とする請求項 3 に記載の防塵性を有する触媒担持体。

【請求項 5】

前記シランモノマーの質量が、前記触媒微粒子と前記無機微粒子との質量に対して、0.01質量%以上40質量%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の防塵性を有する触媒担持体。

【請求項 6】

表面が樹脂からなる基体と、

第 1 の無機微粒子表面に結合したシランモノマーの不飽和結合部と前記基体の表面の樹脂との化学結合により、前記基体に固定された無機微粒子層と、

第 2 の無機微粒子と触媒微粒子を含み、前記触媒微粒子は前記第 2 の無機微粒子に吸着して固定され、前記第 2 の無機微粒子が前記無機微粒子層に付着することにより前記無機微粒子層に固定された触媒微粒子層と、
を有し、

前記触媒微粒子層の表面には、前記触媒微粒子若しくは前記第 2 の無機微粒子同士の径の差や、一部の前記触媒微粒子同士若しくは前記第 2 の無機微粒子が重なること、により形成された凹凸が備わり、

前記触媒微粒子は、酸化触媒微粒子であり、かつ、遷移金属あるいは貴金属から選ばれる 1 種以上の金属元素の化合物であり、

前記酸化触媒微粒子に含まれる金属元素の原子数濃度が、前記触媒微粒子層中の全元素の原子数に対して 0.01% 以上 30% 以下であり、

前記第 2 の無機微粒子の比表面積が $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする防塵性を有する触媒担持体。

【請求項 7】

前記触媒微粒子層は、不飽和結合部を有するシランモノマーをさらに含み、

前記触媒微粒子層は、前記触媒微粒子層のシランモノマーの不飽和結合部と前記無機微粒子層のシランモノマーの不飽和結合部の化学結合により、前記無機微粒子層に付着していることを特徴とする請求項 6 に記載の防塵性を有する防塵性を有する触媒担持体。

【請求項 8】

前記シランモノマーの質量が、前記触媒微粒子と前記第 2 の無機微粒子との質量に対して 0.01質量%以上40質量%以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の防塵性を有する触媒担持体。

【請求項 9】

前記基体の表面の樹脂は、耐熱性を有する樹脂であることを特徴とする請求項 6 から 8 のいずれか 1 項に記載の防塵性を有する触媒担持体。

【請求項 10】

前記化学結合は、グラフト重合であることを特徴とする請求項 6 から 9 のいずれか 1 項に記載の防塵性を有する触媒担持体。

【請求項 11】

前記グラフト重合は、放射線グラフト重合であることを特徴とする請求項 10 に記載の防塵性を有する触媒担持体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、種類が限定されない基体であって、表面が樹脂からなる基体上に触媒微粒子が強固に固定される防塵性を有する触媒担持体に関し、例えば、自動車や工場などの排ガス処理に用いられるフィルターや、内装品や家電製品を基体として触媒が担持されること

10

20

30

40

50

により、VOCなどの有害ガスも効率よく分解できるうえ、表面に塵埃などが付着しにくい
ため、長期にわたり高い効果が持続する防塵性を有する触媒担持体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境や人体に影響を及ぼす可能性がある有害ガスが問題視されるようになっており、様々な手法を用いて有害物質の分解除去が行われている。その中で最もよく使用されているのが、繊維物や不織布などをフィルターとして用いる方法である。このフィルターにはゼオライトのような吸着剤を担持させて有害物質を吸着させたり（例えば、特許文献1参照）、光触媒粒子や酸化触媒微粒子を担持させるなどの方法がある（例えば、特許文献2, 3参照）。

10

【0003】

しかしながら、このようにフィルターに触媒を担持させる場合には、時間と共にフィルター表面にススや塵埃が付着するため、定期的にフィルターを交換する必要がある。これらの交換を不要にするために、エアーや水などを逆方向からフィルターにあてて表面のススや塵埃を除去するという逆洗法を用いたものがあるが（例えば、特許文献4参照）この場合には、逆洗の勢いで表面に担持させた触媒微粒子が脱落したり、基材そのものがダメージを受けてしまうといった問題があった。

【特許文献1】特開昭58-133820号公報

【特許文献2】特開平10-155887号公報

【特許文献3】特開平5-285386号公報

20

【特許文献4】特開平6-146863号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、このような従来の問題を解決するためになされたもので、ススや塵埃などが付きにくく、また付いても軽い衝撃などで簡単に落とすことができる新規な防塵性を有する触媒担持体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち、第1の発明は、表面が樹脂からなる基体と、無機微粒子と触媒微粒子を含み、前記触媒微粒子は前記無機微粒子に吸着して固定され、前記無機微粒子は当該無機微粒子表面に結合したシランモノマーの不飽和結合部と基体の表面の樹脂との化学結合により、基体に固定された触媒微粒子層とを有することを特徴とする防塵性を有し、触媒微粒子層の表面には、触媒微粒子同士の径の差や一部の触媒微粒子同士が重なることにより形成された凹凸が備わり、触媒微粒子は、酸化触媒微粒子であり、かつ、遷移金属あるいは貴金属から選ばれる1種以上の金属元素の化合物であり、酸化触媒微粒子に含まれる金属元素の原子数濃度が、触媒微粒子層中の全元素の原子数に対して0.01%以上30%以下であり、前記無機微粒子の比表面積が80m²/g以上である触媒担持体を提供するものである。

30

【0009】

さらに、第2の発明は、上記第1の発明において、基体の表面の樹脂は、耐熱性を有する樹脂であることを特徴とする防塵性を有する触媒担持体を提供するものである。

40

【0010】

さらに、第3の発明は、上記第1または第2の発明のいずれかにおいて、化学結合は、グラフト重合であることを特徴とする防塵性を有する触媒担持体を提供するものである。

【0011】

さらに、第4の発明は、上記第3の発明において、グラフト重合は、放射線グラフト重合であることを特徴とする防塵性を有する触媒担持体を提供するものである。

50

【 0 0 1 3 】

さらに、第5の発明は、上記第1の発明において、シランモノマーの質量が、触媒微粒子と無機微粒子の質量に対して0.01質量%以上40質量%以下であることを特徴とする防塵性を有する触媒担持体を提供するものである。

【 0 0 1 4 】

さらに、本発明の別の観点として、第6の発明は、表面が樹脂からなる基体と、第1の無機微粒子表面に結合したシランモノマーの不飽和結合部と基体の表面の樹脂との化学結合により、基体に固定された無機微粒子層と、第2の無機微粒子と触媒微粒子を含み、前記触媒微粒子は前記第2の無機微粒子に吸着して固定され、前記第2の無機微粒子が無機微粒子層に付着することにより無機微粒子層に固定された触媒微粒子層とを有し、触媒微粒子層の表面には、触媒微粒子若しくは第2の無機微粒子同士の径の差や、一部の触媒微粒子同士若しくは第2の無機微粒子が重なることにより形成された凹凸が備わり、触媒微粒子は、酸化触媒微粒子であり、かつ、遷移金属あるいは貴金属から選ばれる1種以上の金属元素の化合物であり、酸化触媒微粒子に含まれる金属元素の原子数濃度が、触媒微粒子層中の全元素の原子数に対して0.01%以上30%以下であり、前記第2の無機微粒子の比表面積が80m²/g以上であることを特徴とする防塵性を有する触媒担持体を提供するものである。

10

20

【 0 0 1 5 】

この場合の付着とは、化学結合だけでなく、ファンデルワールス力や水素結合などの化学結合以外の結合も含めた状態を言う。

【 0 0 1 6 】

さらに、第7の発明は、上記第6の発明において、触媒微粒子層は、不飽和結合部を有するシランモノマーをさらに含み、触媒微粒子層は、触媒微粒子層のシランモノマーの不飽和結合部と無機微粒子層のシランモノマーの不飽和結合部の化学結合により、無機微粒子層に付着していることを特徴とする防塵性を有する触媒担持体を提供するものである。

【 0 0 1 9 】

さらに、第8の発明は、上記第7の発明において、シランモノマーの質量が、触媒微粒子と第2の無機微粒子の質量に対して0.01質量%以上40質量%以下であることを特徴とする防塵性を有する触媒担持体を提供するものである。

30

【 0 0 2 0 】

さらに、第9の発明は、上記第6乃至第8の発明のいずれかにおいて、基体の表面の樹脂は、耐熱性を有する樹脂であることを特徴とする防塵性を有する触媒担持体を提供するものである。

【 0 0 2 1 】

さらに、第1 0の発明は、上記第6乃至第9の発明のいずれかにおいて、前記化学結合は、グラフト重合であることを特徴とする防塵性を有する触媒担持体を提供するものである。

40

【 0 0 2 2 】

さらに、第1 1の発明は、上記第1 0の発明において、グラフト重合は、放射線グラフト重合であることを特徴とする防塵性を有する触媒担持体を提供するものである。

【発明の効果】

【 0 0 2 3 】

50

本発明によれば、触媒微粒子層がシランモノマーの不飽和結合部と基体との化学結合を介して基体に固定されるので、低温でしかも十分な耐久性を保持する状態で固定することができるうえ、表面が触媒微粒子により覆われているため、塵埃などの粒子状浮遊性物質が付着し難く、たとえ付着しても容易に脱離しやすい防塵性の機能も持つため、長期にわたり高い効果が持続できる触媒担持体となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

(第1実施形態)

以下に、本発明の第1実施形態の防塵性を有する触媒担持体について図1から図3を用いて詳述する。

10

【0025】

図1は、本発明の第1実施形態の防塵性を有する触媒担持体100の模式図である。本実施形態の防塵性を有する触媒担持体100は、不飽和結合部を有するシランモノマー3を介して、酸化触媒微粒子2が基体1へ化学結合5にて固定されたものである。すなわち、酸化触媒微粒子2を含む触媒微粒子層10は、酸化触媒微粒子2のシランモノマー3の不飽和結合部と基体1との化学結合5により、基体1に固定されている。

【0026】

なお、図1では本発明の第1実施形態の一例をわかりやすく模式的に示すため、微粒子を単層として形成した図であらわしたが、微粒子を複数重ねることにより微粒子の層を形成してもよい。また、微粒子同士が化学結合してもよい。

20

【0027】

具体的なシランモノマー3が有する不飽和結合部としては、ビニル基や、エポキシ基や、スチリル基や、メタクリロ基や、アクリロキシ基や、イソシアネート基などが挙げられる。

【0028】

本実施形態の防塵性を有する触媒担持体100で用いられるシランモノマー3の一例としては、ビニルトリメトキシシランや、ビニルトリエトキシシランや、ビニルトリアセトキシシランや、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシランや、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩や、2-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランや、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランや、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランや、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランや、p-スチリルトリメトキシシランや、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランや、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランや、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランや、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランや、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランや、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

30

【0029】

シランモノマー3は、一種もしくは二種以上混合して用いられる。シランモノマー3の使用形態としては、必要量のシランモノマー3を溶剤に溶解することにより用いられる。また、分散性を改善するために塩酸や、硝酸などの鉱酸などが加えられる。

40

【0030】

シランモノマー3の溶剤としては、エタノールやメタノールやプロパノールやブタノールなどの低級アルコール類や、蟻酸やプロピオン酸などの低級アルキルカルボン酸類や、トルエンやキシレンなどの芳香族化合物や、酢酸エチルや酢酸ブチルなどのエステル類や、メチルセルソルブやエチルセルソルブなどのセロソルブ類や水を単独または複数組み合わせ用いてもよい。

【0031】

本実施形態の防塵性を有する触媒担持体100に用いられる酸化触媒微粒子2は、前述したシランモノマー3の溶液に分散した状態で製造に用いられる。酸化触媒微粒子2の分

50

散は、ホモキサーやマグネットスターラーなどを用いた攪拌分散や、ボールミルやサンドミルや高速回転ミルやジェットミルなどを用いた粉碎・分散、超音波を用いた分散などにより行われる。

【0032】

また、酸化触媒微粒子2は、分散したコロイド状分散液や粉碎により微粒子化して得られた酸化触媒微粒子2の分散液の状態で、防塵性を有する触媒担持体100の製造に用いられる。例えば、酸化触媒微粒子2のコロイド状分散液や、粉碎して得られた酸化触媒微粒子2の分散液にシランモノマー3を加え、その後、還流下で加熱させながら、酸化触媒微粒子2の表面にシランモノマー3を脱水縮合反応により結合させてシランモノマー3からなる被覆を形成する方法や、粉碎により微粒子化して得られた酸化触媒微粒子2の分散液にシランモノマー3を加えたもの、或いは、シランモノマー3を加えて粉碎により微粒子化した酸化触媒微粒子2の分散液を固液分離して、100 から180 で加熱して、シランモノマー3を酸化触媒微粒子2の表面に脱水縮合反応により結合させ、次いで、粉碎・解砕して再分散して用いる方法がある。

10

【0033】

粉碎により微粒子化して得られた酸化触媒微粒子2の分散液にシランモノマー3を加えたもの、或いは、シランモノマー3を加えて粉碎により微粒子化した酸化触媒微粒子2の分散液を固液分離して、100 から180 で加熱してシランモノマー3を酸化触媒微粒子2の表面に反応結合させる場合には、酸化触媒微粒子2の質量に対して、0.01質量%から40質量%のシランモノマー3、すなわち、酸化触媒微粒子2とシランモノマー3との質量比が100:0.01~40で酸化触媒微粒子2の表面に結合されてあれば、酸化触媒微粒子2の基体1の表面への結合強度は実用上問題ない。

20

【0034】

シランモノマー3は、その量が多いほど触媒微粒子層10は強固な層を形成可能であり、耐久性も向上する。しかしながら、シランモノマー3の量が多くなると、酸化触媒微粒子2の表面をシランモノマー3が被覆する割合が大きくなるため、酸化触媒としての機能が低下するとともに、摩擦帯電しやすくなる。また、シランモノマー3も不飽和結合を持った状態で配向できなくなる上に、酸化触媒微粒子同士が凝集しやすくなるため、均一に分散できなくなる。特に、シランモノマー3の質量が酸化触媒微粒子2の質量に対して40質量%より多くなると、酸化触媒としての機能の低下と酸化触媒微粒子2の分散性低下は顕著になる。したがって、耐久性の向上と酸化触媒微粒子2の分散が均一にできる範囲としては、0.01質量%以上40質量%以下、好ましくは1質量%以上30質量%以下、より好ましくは5質量%以上20質量%以下となる。

30

【0035】

また、酸化触媒微粒子2からなる触媒微粒子層10が厚くなると、触媒微粒子層10の応力や使用環境によっては、凝集破壊により触媒微粒子層10が劣化することもある。そのため、酸化触媒微粒子2の質量に対して、シランモノマー3の質量と合計して40質量%以内であれば、必要に応じて次の化合物を配合してもよい。例えば、不飽和結合を有するシランカップリング剤や、 $\text{Si}(\text{OR}1)_4$ (式中、R1は炭素数1~4のアルキル基を示す)で示されるアルコキシシラン化合物、一例として、テトラメトキシシランや、テトラエトキシシランなどや、 $\text{R}2\text{nSi}(\text{OR}3)_{4-\text{n}}$ (式中、R2は炭素数1~6の炭化水素基、R3は炭素数1~4のアルキル基、nは1~3の整数を示す)で示されるアルコキシシラン化合物、一例として、メチルトリメトキシシランや、メチルトリエトキシシランや、ジメチルジエトキシシランや、フェニルトリエトキシシランや、ヘキサメチルジシラザンや、ヘキシルトリメトキシシランなど、他にアルコキシオリゴマーなどが挙げられる。

40

【0036】

図2は、本実施形態の他の形態の防塵性を有する触媒担持体100の模式図である。本実施形態の触媒担持体100の活性をあげるためには、酸化触媒微粒子2の表面積を増やすことが考えられるが、その方法として、比表面積が $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上である無機微粒子20-Aに酸化触媒微粒子2を担持させたものを基体1表面に化学結合5させるというものが挙

50

げられる。

【0037】

シランモノマー 3 で被覆された酸化触媒微粒子 2 を調製する方法として、比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である無機微粒子 20 - A のコロイド状分散液や粉碎して得られた分散液に、シランモノマー 3 を加え、その後、還流下で加熱させながら、比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である無機微粒子 20 - A の表面にシランモノマー 3 を脱水縮合反応により結合させた後、酸化触媒微粒子 2 を比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である無機微粒子 20 - A に吸着させる方法で製造することも可能である。図 2 は、無機微粒子 20 - A を用いて製造された触媒担持体 100 を模式的に示す図であり、図 2 に示すように、酸化触媒微粒子 2 は、無機微粒子 20 - A に吸着している。

10

【0038】

比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である無機微粒子 20 - A の表面にシランモノマー 3 を脱水縮合反応により結合させた後、酸化触媒微粒子 2 を比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である無機微粒子 20 - A に吸着させて製造する場合、酸化触媒微粒子 2 と無機微粒子 20 - A の質量に対して、0.01 質量 % から 40 質量 % のシランモノマー 3、すなわち、酸化触媒微粒子 2 及び無機微粒子 20 - A とシランモノマー 3 との質量比が、100 : 0.01 ~ 40 で無機微粒子 20 - A の表面に結合されてあれば、酸化触媒微粒子 2 が吸着された無機微粒子 20 - A の基体 1 の表面への結合強度は実用上問題ない。

【0039】

シランモノマー 3 は、その量が多いほど触媒微粒子層 10 は強固な層を形成可能であり、耐久性も向上する。しかしながら、シランモノマー 3 の量が多くなると、無機微粒子 20 - A の表面を被覆する割合が大きくなるため、酸化触媒としての機能が低下してしまう。またシランモノマー 3 も不飽和結合を持った状態で配向できなくなる上に、微粒子同士が凝集しやすくなるため、均一に分散できなくなる。特に、シランモノマー 3 の質量が酸化触媒微粒子 2 と無機微粒子 20 - A の質量に対して 40 質量 % より多くなると、酸化触媒としての機能の低下と無機微粒子 20 - A の分散性低下は顕著になる。したがって、耐久性の向上と無機微粒子 20 - A の分散が均一にできる範囲としては、0.01 質量 % 以上 40 質量 % 以下、好ましくは 1 質量 % 以上 30 質量 % 以下、より好ましくは 5 質量 % 以上 20 質量 % 以下となる。

20

【0040】

本実施形態の防塵性を有する触媒担持体 100 に用いられる基体 1 を構成する材料としては、表面が樹脂からなるものであれば特に限定されない。表面を除く基体 1 の材料としては、例えば、各種樹脂や、合成繊維や、天然繊維や、金属材料や、ガラスや、セラミックなどが挙げられる。

30

【0041】

ここで、基体 1 の表面を構成する樹脂の例としては、ポリエチレン樹脂や、ポリプロピレン樹脂や、ポリスチレン樹脂や、ABS 樹脂や、AS 樹脂や、EVA 樹脂や、ポリメチルペンテン樹脂や、ポリ塩化ビニル樹脂や、ポリ塩化ビニリデン樹脂や、ポリアクリル酸メチル樹脂や、ポリ酢酸ビニル樹脂や、ポリアミド樹脂や、ポリイミド樹脂や、ポリカーボネート樹脂や、ポリエチレンテレフタレート樹脂や、ポリブチレンテレフタレート樹脂や、ポリアセタール樹脂や、ポリアリレート樹脂や、ポリスルホン樹脂や、ポリフッ化ビニリデン樹脂や、ETFE や、PTFE などの熱可塑性樹脂や、ポリ乳酸樹脂や、ポリヒドロキシブチレート樹脂や、修飾でんぷん樹脂や、ポリカプロラクト樹脂や、ポリブチレンサクシネート樹脂や、ポリブチレンアジペートテレフタレート樹脂や、ポリブチレンサクシネートテレフタレート樹脂や、ポリエチレンサクシネート樹脂などの生分解性樹脂や、フェノール樹脂や、ユリア樹脂や、メラミン樹脂や、不飽和ポリエステル樹脂や、ジアリルフタレート樹脂や、エポキシ樹脂や、エポキシアクリレート樹脂や、ケイ素樹脂や、アクリルウレタン樹脂や、ウレタン樹脂などの熱硬化性樹脂や、シリコーン樹脂や、ポリスチレンエラストマーや、ポリエチレンエラストマーや、ポリプロピレンエラストマーや、ポリウレタンエラストマーなどのエラストマーや、漆などの天然樹脂などが挙げられる

40

50

。

【 0 0 4 2 】

また、酸化触媒微粒子 2 が有する酸化触媒機能により酸化分解を促進するためには熱が必要であり酸化触媒微粒子 2 が酸化分解を促進するための必要な熱は、分解する対象物によっても異なるが、雰囲気温度で 50 以上である場合がある。また、例えば、本実施形態の防塵性を有する触媒担持体 1 0 0 を自動車マフラーのフィルターや火力発電所の有害ガスフィルターなどに用いる場合には、反応が行われる触媒表面は局部的に 100 以上となる場合がある。そのため、基体 1 表面の樹脂は、耐熱性を有することが望ましい。

【 0 0 4 3 】

耐熱性を有する樹脂としては、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネートポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ガラス繊維強化ポリエチレンテレフタレート、超高分子ポリエチレンなどのエンジニアプラスチックや、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイドポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、E T F E や P T F E などのフッ素樹脂などのスーパーエンジニアリングプラスチックや、ポリフェノール、メラミン樹脂、エポキシ樹脂などの耐熱性熱硬化性樹脂が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

本実施形態では、これらの基体 1 の形態は、板状や、フィルム状や、繊維状や、布状や、メッシュ状や、ハニカム状など、使用目的に合った種々の形状及びサイズ等のものが適用でき、特に制限されるものではないことから、例えば、自動車マフラーや排気ガス処理用のフィルター、火力発電所や各種工場などから排出される有害ガスフィルターなどに用いることができる。また、空気清浄機、温風器、ドライヤー、電気掃除機、扇風機、エアコン、換気扇などの各種電気製品用のフィルターや、インテリア材、壁紙、防虫網、裁断可能な多目的シートなどに用いることにより、VOCなどの室内ガスを分解除去できるため、室内環境の向上も図ることができる。

【 0 0 4 5 】

また、本実施形態の防塵性を有する触媒担持体 1 0 0 に用いられる酸化触媒微粒子 2 としては、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znなどの遷移金属や、Ru、Rh、Pd、Ag、Re、Os、Ir、Pt、Auなどの貴金属や、Ba、Sr、Ca、Mgなどのアルカリ土類金属や、La、Ceなどの希土類元素や、Seなどの非金属などが挙げられ、これらから単独若しくは複数選択することができる。

【 0 0 4 6 】

さらに、酸化触媒微粒子 2 を担持させる無機微粒子 2 0 - A としては、比表面積が $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上であれば特に限定されるものではないが、例えば、二酸化チタンや、アルミナや、ゼオライトや、シリカや、活性炭や、アパタイトや、珪藻土などが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

本実施形態では、触媒微粒子層 1 0 を構成するすべての微粒子が、シランモノマー 3 が結合された酸化触媒微粒子 2 でなくてもよい。また、酸化触媒微粒子 2 の酸化触媒機能により酸化分解を促進させるためには熱を必要とするため、その他の環境下において酸化触媒として機能する無機微粒子を複合させてもよい。

【 0 0 4 8 】

例えば、バンドギャップ以上のエネルギーを有する波長の光を照射することにより、光触媒機能を発現する光触媒微粒子を酸化触媒微粒子 2 と複合化してもよい。光触媒微粒子としては、二酸化チタンや、酸化亜鉛や、酸化タングステンや、酸化鉄や、チタン酸ストロンチウムや、硫化カドミウムや、セレン化カドミウムなどの公知の金属化合物半導体が挙げられるが、透明性、耐久性に優れ、無害である二酸化チタンが、特に好ましい。当該光触媒微粒子を複合化することにより、防塵性を有する触媒担持体 1 0 0 は、酸化触媒微粒子 2 の作用する温度以下であっても、酸化触媒機能を発現させることが可能となる。

【 0 0 4 9 】

また、放射性希有元素を微量含有する天然放射性希有元素鉱物を複合化してもよい。放

10

20

30

40

50

放射性希有元素を微量含有する天然放射性希有元素鉱物としては、例えば、デービット鉱や、センウラン鉱や、プランネル石や、ニンギョウ石や、リンカイウラン石や、カルノー石や、ツァムン石や、メタツァムン石や、フランセビル石や、トール石や、コフィン石や、サマルスキー石や、トリウム石や、トロゴム石や、サマルスキー石や、トリウム石や、トロゴム石や、モナズ石や、タンタル石や、バデライトや、イルメナイトなどが挙げられる。さらに、天然放射性希有元素鉱物の使用量を少なくするために、トルマリンなどの自発分極を有する材料などが含まれていてもよい。

【0050】

天然放射性希有元素鉱物は、含有する微量の放射性希有元素が放つ α 線の電離作用により、スーパーオキシドアニオンやヒドロキシラジカル、一重項酸素などの活性酸素を生成し、該活性酸素により酸化反応が行われるため、防塵性を有する触媒担持体100の触媒機能を更に向上させる。

10

【0051】

なお、酸化触媒微粒子2の径、及びその他上記各種材料の微粒子径については本実施形態の方法によって形成すれば特に限定されないが、後述するグラフト重合を好適に行うには、これらの酸化触媒微粒子2の径につき平均の粒子径が300nm以下とすることが好ましい。さらに、平均の粒子径が100nm以下であれば、基体1へのより強固な結合が達成されるため、耐久性の点においてより一層好適である。

【0052】

本発明の第1実施形態の防塵性を有する触媒担持体100においては、基体1上の触媒微粒子層10に含まれる、酸化触媒微粒子2の金属元素の原子数濃度が、0.01%から30%の間であればよい。原子数濃度が0.01%よりも小さくなると、酸化触媒として機能なくなり、一方、原子数濃度を30%よりも大きくすると、強固に固定することが困難となる。また、製造コスト上の観点からも好ましくない。

20

【0053】

なお、原子数濃度とは、基体1上に形成された微粒子層を形成するすべての元素中の、酸化触媒粒子2に含まれる金属元素の割合のことをいい、以下の式で求めることができる。

【0054】

原子数濃度(%) = (酸化触媒微粒子2の金属原子数 / 基体1上に形成された全ての微粒子層に含まれる原子数) × 100

30

【0055】

すなわち、本発明の第1実施形態においては、触媒微粒子層10が基体1上の微粒子層に相当する。なお、この割合は基体1上に微粒子層を形成する元素のみで算出するものであり、基体1上に微粒子層を形成した後に吸着されると思われる水分などの様々な物質成分は除外して考えるものとする。例えば、本発明の第1実施形態において、酸化触媒粒子2が酸化物であり、シランモノマー3により被覆された酸化触媒粒子2のみによって触媒微粒子層10を形成させる場合には、触媒微粒子層10を構成する金属元素と酸素とシランモノマー3の各元素に対する、金属元素の割合を原子数濃度という。

【0056】

40

つづいて、触媒微粒子層10を基体1上に形成させる方法について説明する。本発明の第1実施形態の防塵性を有する触媒担持体100の触媒微粒子層10は、酸化触媒微粒子2を被覆するシランモノマー3の不飽和結合部と基体1とのグラフト重合により、基体1上に固定される。グラフト重合により固定されることにより、より強固に触媒微粒子層10を基体1上に固定することが可能である。なお、シランモノマーのグラフト重合を効率良く、かつ、均一に行わせるために、予め、コロナ放電処理や、プラズマ放電処理や、火炎処理や、クロム酸や過塩素酸などの酸化性酸水溶液や水酸化ナトリウムなどを含むアルカリ性水溶液による化学的な処理などにより、基体1の樹脂表面を親水化処理してもよい。

【0057】

50

基体 1 上に触媒微粒子層 10 を形成することで、酸化触媒微粒子 2 同士の径の差や一部の酸化触媒微粒子 2 同士が重なることにより、図 3 のように防塵性を有する触媒担持体 100 の表面に微細な凹凸が形成される（図中の点線部）。この防塵性を有する触媒担持体 100 の表面に凹凸が形成されることで表面へ塵埃などが、さらに付着し難くなる。図 3 には酸化触媒微粒子 2 を基体上に形成する図で示したが、酸化触媒微粒子 2 は図 2 と同様、無機微粒子 20 - A に担持させたものでもよい。また下記に述べる第 2 実施形態で用いてもよい。

【0058】

本実施形態におけるグラフト重合としては、例えばパーオキサイド触媒を用いるグラフト重合や、熱や光エネルギーを用いるグラフト重合や、放射線によるグラフト重合などが挙げられる。このうち、重合プロセスの簡便性や、生産スピード等の観点より、放射線グラフト重合が特に適している。ここで、グラフト重合において用いられる放射線としては、 α 線や、 β 線や、 γ 線や、電子線や、紫外線などを挙げることができるが、本実施形態において用いるのには、 γ 線や、電子線や、紫外線が特に適している。

【0059】

最後に、固定する酸化触媒微粒子 2 が分散した溶液を、固定する基体 1 の表面に、一般に行われているコーティング方法である、スピンコート法や、ディップコート法や、スプレーコート法や、キャストコート法や、バーコート法や、マイクログラビアコート法や、グラビアコート法や、または部分的に塗布する方法として、スクリーン印刷法や、パッド印刷法や、オフセット印刷法や、ドライオフセット印刷法や、フレキソ印刷法や、インクジェット印刷法などで塗布した後、放射線を照射し、酸化触媒微粒子 2 を化学結合によって固定して製造する。また固定する酸化触媒微粒子 2 を比表面積が $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上である無機微粒子 20 - A に吸着させたものが分散した溶液の場合でも、同方法にて触媒微粒子層 10 を基体 1 上に形成できる。

【0060】

（第 2 実施形態）

次に、本発明の第 2 実施形態の防塵性を有する触媒担持体 200 について図 4 と図 5 を用いて詳述する。

【0061】

図 4 は、本発明の第 2 実施形態の防塵性を有する触媒担持体 200 の模式図である。本実施形態の防塵性を有する触媒担持体 200 は、無機微粒子 20 - B で形成された無機微粒子層 30 の層上に、新たに酸化触媒微粒子 2 からなる触媒微粒子層 40 が形成されている点が本発明の第 1 実施形態の防塵性を有する触媒担持体 100 と相違する。すなわち、無機微粒子層 30 の表面に、さらに触媒微粒子層 40 が化学結合 5 により備わる、積層構造の形態を有するものである。

【0062】

無機微粒子 20 - B で用いられるものとしては、酸化チタン、アルミナ、シリカなどの無機酸化物が好適に用いられる。この無機微粒子層 30 を触媒微粒子層 40 と基体 1 との間に形成することにより、酸化触媒微粒子 2 がシランモノマーを被覆していなくても、無機微粒子 20 - B と縮合反応にて固定されることにより、基材 1 と強固に固定されるので、酸化触媒微粒子 2 の表面が覆われることがなくなり、より高い触媒活性を得られる。

【0063】

なお、図 4 では本発明の第 2 実施形態の一例を判りやすく模式的に示すため、無機微粒子 20 - B や酸化触媒微粒子 2 を単層で形成した図であらわしたが、無機微粒子 20 - B や酸化触媒微粒子 2 が複数重なってそれぞれの微粒子の層を形成していてもよく、また無機微粒子 20 - B や酸化触媒微粒子 2 同士が化学結合していてもよいのは本発明の第 1 実施形態の場合と同様である。

【0064】

以下、本発明の第 1 実施形態の防塵性を有する触媒担持体 100 との相違点である、製法及び部材の構成について説明をする。また、基体や微粒子の素材や製法に関して、本発

10

20

30

40

50

明の第1実施形態の防塵性を有する触媒担持体100と共通する点については、説明を省略する。

【0065】

本実施形態の防塵性を有する触媒担持体200における、基体1と無機微粒子20—Bからなる無機微粒子層30と酸化触媒微粒子2からなる触媒微粒子層40とを結合させる好適な方法としては、シランモノマー3が結合された無機微粒子20—Bが分散した溶液を基体1の表面に塗布し、必要に応じて加熱乾燥する方法により溶剤を除去して無機微粒子20—Bからなる無機微粒子層30を形成する。その後、シランモノマー3が結合された酸化触媒微粒子2を、無機微粒子層30の表面上に塗布して新たな触媒微粒子層40を形成し、放射線を照射することにより、無機微粒子20—Bで形成された無機微粒子層30と基体1、及び、無機微粒子20—Bと酸化触媒微粒子2とを一度にグラフト重合させることにより結合させる方法により製造される。

10

【0066】

本実施形態においては、粉碎により微粒子化して得られた酸化触媒微粒子2の分散液及び無機微粒子20—Bの分散液にシランモノマー3を加え、或いは、シランモノマー3を加えて粉碎により微粒子化した酸化触媒微粒子2の分散液及び無機微粒子20—Bの分散液を、固液分離して100 から180 で加熱してシランモノマー3を酸化触媒微粒子2及び無機微粒子20—Bの表面に反応結合させる場合には、無機微粒子20—Bと酸化触媒微粒子2の質量に対して、シランモノマー3の質量が、0.01質量%から40質量%、すなわち、無機微粒子20—B及び酸化触媒微粒子2とシランモノマー3との質量比が、100:0.01~40であれば、酸化触媒微粒子2がシランモノマー3に被覆されることにより触媒機能が低下したり、酸化触媒微粒子2や無機微粒子20—Bの凝集が起きて均一に分散できなくなるなどの恐れはない。

20

【0067】

シランモノマー3は、その量が多いほど無機微粒子層30及び触媒微粒子層40は強固な層を形成可能であり、耐久性も向上する。しかしながら、シランモノマー3の量が多くなると、酸化触媒微粒子2や無機微粒子20—Bの表面を被覆する割合が大きくなるため、酸化触媒としての機能が低下してしまう。また、シランモノマー3も不飽和結合を持った状態で配向できなくなる上に、酸化触媒微粒子2や無機微粒子20—B同士が凝集しやすくなるため、均一に分散できなくなる。特に、シランモノマー3の質量が、酸化触媒微粒子2と無機微粒子20—Bの質量に対して、40質量%より多くなると、酸化触媒としての機能の低下と無機微粒子20—Bや酸化触媒微粒子2の分散性低下は顕著になる。したがって、耐久性の向上と無機微粒子20—Bや酸化触媒微粒子2の分散が均一にできる範囲としては、0.01質量%以上40質量%以下、好ましくは1質量%以上30質量%以下、より好ましくは5質量%以上20質量%以下となる。

30

【0068】

また、本発明の第2実施形態の防塵性を有する触媒担持体200においては、基体1上の無機微粒子層30及び触媒微粒子層40に含まれる酸化触媒微粒子2の金属元素の原子数濃度が、0.01%から30%の間であればよい。原子数濃度が0.01%よりも小さくなると、酸化触媒として機能しなくなり、一方、原子数濃度を30%よりも大きくすると、強固に固定することが困難となる。また、製造コスト上の観点からも好ましくない。

40

【0069】

さらに、本実施形態においては、先にコーティングされた無機微粒子20—Bからなる無機微粒子層30にはシランモノマー3が存在しており、酸化触媒微粒子2の表面と縮合反応することが可能であるため、酸化触媒微粒子2は、必ずしもシランモノマー3を結合していなくてもよい。さらにまた、酸化触媒微粒子2が有するファンデルワールス力により、酸化触媒微粒子2が無機微粒子層30に付着するようにしてもよい。

【0070】

また、酸化触媒微粒子2を含む分散液が水及び極性溶媒の場合には、無機微粒子20—Bからなる無機微粒子層30は親水性であることが望ましい。親水性にする手段として、

50

光触媒微粒子層を形成し、紫外線などのエネルギー線により超親水化させてもよい。

【0071】

さらにまた、無機微粒子層30上に酸化触媒微粒子層40を形成する方法として、酸化触媒機能を有する金属の金属化合物水溶液に、無機微粒子層30を形成したサンプルを浸漬し、酸化触媒微粒子2を無機微粒子層30の表面に析出させ、水素雰囲気下で加熱してもよい。金属化合物としては、例えば、 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ や、 K_2PdCl_4 や、 K_2PdBr_4 や、 Na_2PdBr_4 や、 $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ や、 K_2PtCl_4 や、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ や、 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ や、 Na_2PtCl_4 や、 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ や、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ や、 $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ や、 K_2PtBr_4 や、 Na_2PtBr_4 や、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ や、 NH_4AuCl_4 や、 $\text{KAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ や、 $\text{KAu}(\text{CN})_4$ や、 Na_2AuCl_4 や、 $\text{KAuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や、 NaAuBr_4 などが挙げられる。

10

【0072】

上記無機微粒子層30の表面に析出させる方法としては、無機微粒子層30を光触媒微粒子で形成し、紫外線などのエネルギー線を照射することにより、光触媒微粒子表面に金属を還元析出させる方法、還元剤を用いて還元析出させる方法、金属化合物水溶液をアルカリ性にして析出させる方法が挙げられる。

【0073】

また、図5は、本実施形態の他の形態の防塵性を有する触媒担持体200の模式図である。本発明の第2実施形態においても、比表面積が $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上である無機微粒子20-Aに酸化微粒子2を吸着させて、無機微粒子層30の層上に酸化微粒子層40を形成してもよい。

20

【実施例】

【0074】

次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0075】

下記実施例1～実施例15の試料である触媒微粒子担持体の製造にあたっては、岩崎電気株式会社製、エレクトロカーテン型電子線照射装置、CB250/15/180L、を用い、電子線グラフト重合により実施した。これに対して、各比較例の親水性を有する複合部材の製造にあたっては、電子線は用いず、塗布後加熱、乾燥の方法とした。

30

【0076】

(参考例1)

酸化触媒微粒子2として市販のマンガン酸化物をイオン交換水に対して5.0質量%、シランモノマーとして3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業株式会社製、KBM-503)を酸化触媒微粒子に対して5.0質量%加えてpHを3.0に塩酸で調製した後、ビーズミルにより平均粒子径18nmに粉碎分散した。その後、凍結乾燥機により固液分離して120℃で加熱し、シランモノマーをマンガン酸化物の表面に脱水縮合反応により化学結合させて被覆を形成した。得られた表面処理されたマンガン酸化物微粒子をイオン交換水に5.0質量%に調製し、ビーズミルにより平均粒子径16nmに再度粉碎分散した。なお、ここでいう平均粒子径とは、体積平均粒子径のことをいう。

40

【0077】

また、ETFE製80メッシュを、上記粉碎分散溶液に浸漬させ、エアブローで余剰分を除去した後、120℃、3分間乾燥した。次に、マンガン酸化物微粒子分散液を塗布したETFEメッシュに電子線を200kVの加速電圧で5Mrad照射することで、マンガン酸化物微粒子をシランモノマーのグラフト重合によりETFEメッシュに結合させた酸化触媒担持体を得た。

【0078】

(参考例2)

50

参考例 1において、シランモノマーの質量が、酸化触媒微粒子に対して0.8質量%となるように3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを加え、参考例 1と同様の方法で試料を作成した。

【 0 0 7 9 】

(実施例 3)

参考例 1において、酸化触媒微粒子であるマンガン酸化物の代わりに市販の5%白金担持アルミナ(NEケムキャット株式会社製)を用い、参考例 1と同様の方法で試料を作成した。

10

【 0 0 8 0 】

(実施例 4)

実施例 3 において、酸化触媒微粒子である5%白金担持アルミナの代わりに5%金担持チタニアを用い、参考例 1と同様の方法で試料を作成した。

【 0 0 8 1 】

(参考例 5)

実施例 3 において、酸化触媒微粒子である5%白金担持アルミナの代わりに0.8%白金担持アルミナを用い、参考例 1と同様の方法で試料を作成した。

20

【 0 0 8 2 】

(実施例 6)

実施例 3 において、シランモノマーの質量が酸化触媒微粒子に対して0.005質量%となるように3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを加え、参考例 1と同様の方法で試料を作成した。

【 0 0 8 3 】

(実施例 7)

実施例 3 において、シランモノマーの質量が酸化触媒微粒子に対して45質量%となるように3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを加え、参考例 1と同様の方法で試料を作成した。

30

【 0 0 8 4 】

(実施例 8)

実施例 3 において、シランモノマーの質量が酸化触媒微粒子に対して0.01質量%となるように3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを加え、参考例 1と同様の方法で試料を作成した。

【 0 0 8 5 】

(実施例 9)

実施例 3 において、シランモノマーの質量が酸化触媒微粒子に対して40質量%となるように3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを加え、参考例 1と同様の方法で試料を作成した。

40

【 0 0 8 6 】

(実施例 10)

実施例 3 において、E T F E メッシュに代えて、目付け60 g / m²のP E T 不織布を用いて参考例 1と同様の方法で試料を作成した。

【 0 0 8 7 】

50

(実施例 1 1)

比表面積が $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上である無機微粒子として市販の γ -アルミナ U F A - 1 5 0 (昭和電工株式会社製) をメタノールに対して10.0質量%、シランモノマーとして3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業株式会社製、K B M - 5 0 3) を、 γ -アルミナ微粒子に対して1質量%となるように加えてpHを3.0に塩酸で調製した後、ビーズミルにより平均粒子径 18nm に粉碎分散した。その後、凍結乾燥機により固液分離して 120°C で加熱してシランモノマーを比表面積が $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上である γ -アルミナ微粒子の表面に縮合反応させた。続いて、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ の0.1%水溶液に上記 γ -アルミナ微粒子を浸漬させ、水素雰囲気下 150°C で加熱する。得られた白金担持アルミナ微粒子をイオン交換水に5.0質量%に調製し、ビーズミルにより平均粒子径 16nm に再度粉碎分散した。

10

【0088】

また、E T F E 製 8 0 メッシュを、上記粉碎分散溶液に浸漬させ、エアーブローで余剰分を除去した後、 120°C 、3分間乾燥した。次に、上記粉碎分散液を塗布したE T F E メッシュに電子線を 200kV の加速電圧で 5Mrad 照射することで、白金担持アルミナ微粒子が吸着した無機微粒子をシランモノマーのグラフト重合によりE T F E メッシュに結合させた酸化触媒担持体を得た。

【0089】

(実施例 1 2)

実施例 1 1 において、酸化触媒微粒子である5%白金担持アルミナの代わりに5%金担持チタニアを用い、実施例 1 1 と同様の方法で試料を作成した。

20

【0090】

(実施例 1 3)

無機微粒子として市販の二酸化チタン微粒子(テイカ株式会社製、S M T - 1 0 0) をメタノールに対して10.0質量%、シランモノマーとして3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業株式会社製、K B M - 5 0 3) を無機微粒子に対して15.0質量%加えてpHを3.0に塩酸で調製した後、ビーズミルにより平均粒子径 18nm に粉碎分散した。その後、凍結乾燥機により固液分離して 120°C で加熱し、シランモノマーを二酸化チタン微粒子の表面に脱水縮合反応により化学結合させて被覆を形成した。得られた表面処理された二酸化チタン微粒子をメタノールに10.0質量%に調製し、ビーズミルにより平均粒子径 16nm に再度粉碎分散した。

30

【0091】

また、E T F E 製 8 0 メッシュを、上記粉碎分散溶液に浸漬させ、エアーブローで余剰分を除去した後、 120°C 、3分間乾燥した。次に、二酸化チタン微粒子分散液を塗布したE T F E メッシュに電子線を 200kV の加速電圧で 5Mrad 照射することで、二酸化チタン微粒子をシランモノマーのグラフト重合によりE T F E メッシュに結合させた前駆体を得た。この前駆体を、試料表面での紫外線光強度が $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ となるように、 20W のブラックライト(東芝ライテック株式会社製、FL20SBLB)に24時間照射した後、実施例 3 の方法で調整した白金担持アルミナ微粒子分散液を用いて、実施例 3 と同様の方法で固定した。

40

【0092】

(実施例 1 4)

実施例 1 3 において、無機微粒子 2 0 - B に対するシランモノマー濃度を3.0質量%、白金担持アルミナ微粒子に対するシランモノマー濃度を2.0質量%とした以外は実施例 1 3 と同様の方法で試料を作成した。

【0093】

(実施例 1 5)

実施例 1 3 において、シランモノマーが結合されていない白金担持アルミナ微粒子を用い、実施例 1 3 と同様の方法で試料を作成した。

【0094】

50

(参考例 16)

酸化触媒微粒子として市販の二酸化チタン微粒子（テイカ株式会社製、SMT-100）をメタノールに対して10.0質量%、シランモノマーとして3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、KBM-503）を無機微粒子に対して1.0質量%加えてpHを3.0に塩酸で調製した後、ビーズミルにより平均粒子径18nmに粉碎分散した。その後、凍結乾燥機により固液分離して120℃で加熱し、シランモノマーを二酸化チタン微粒子の表面に脱水縮合反応により化学結合させて被覆を形成した。得られた表面処理された二酸化チタン微粒子をメタノールに10.0質量%に調製し、ビーズミルにより平均粒子径16nmに再度粉碎分散した。

10

【0095】

また、ETFE製80メッシュを、上記粉碎分散溶液に浸漬させ、エアブローで余剰分を除去した後、120℃、3分間乾燥した。次に、二酸化チタン微粒子分散液を塗布したETFEメッシュに電子線を200kVの加速電圧で5Mrad照射することで、二酸化チタン微粒子をシランモノマーのグラフト重合によりETFEメッシュに結合させた。続いて、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ の0.1%水溶液に二酸化チタンを固定したETFEメッシュ浸漬させ、試料表面での紫外線光強度が $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ となるように、20Wのブラックライト（東芝ライテック株式会社製、FL20SBLB）を3時間照射した。その後、乾燥させて水素雰囲気下120℃で加熱し、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ を光触媒の還元反応により白金微粒子を還元析出させた酸化触媒担持体を得た。

20

【0096】

(参考例 17)

参考例 16において、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ の代わりに HAuCl_4 を用い、参考例 16と同様の方法で金微粒子を還元析出させた試料を作成した。

【0097】

(比較例 1)

$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ の1%水溶液にセラミックハニカムを浸漬させ、500℃で3時間焼結して白金微粒子を還元析出させた酸化触媒担持体を得た。

【0098】

(比較例 2)

比較例 1において、セラミックハニカムの代わりに炭化ケイ素不織布を用い、白金微粒子を還元析出させた試料を作成した。

30

【0099】

【表 1】

	触媒微粒子層		無機微粒子層	原子 数 濃度 (%)	シラン モノマー 質量 (質量%)
	触媒微粒子	無機微粒子			
参考例 1	Mn (マンガン酸化 物)	—	—	16.95	5.0
参考例 2	Mn (マンガン酸化 物)	—	—	33.0	0.8
実施例 3	Pt	γ-アルミナ (比表面積 80m ² /g 以 上)	—	3.03	5.0
実施例 4	Au	二酸化チタン (比表面積 80m ² /g 以 上)	—	4.97	5.0
参考例 5	Pt	γ-アルミナ (比表面積 80m ² /g 以 上)	—	0.005	5.0
実施例 6	Pt	γ-アルミナ (比表面積 80m ² /g 以 上)	—	5.00	0.005
実施例 7	Pt	γ-アルミナ (比表面積 80m ² /g 以 上)	—	0.73	45.0
実施例 8	Pt	γ-アルミナ (比表面積 80m ² /g 以 上)	—	4.99	0.01
実施例 9	Pt	γ-アルミナ (比表面積 80m ² /g 以 上)	—	0.81	40.0
実施例 10	Pt	γ-アルミナ (比表面積 80m ² /g 以 上)	—	3.03	5.0
実施例 11	Pt	γ-アルミナ (比表面積 80m ² /g 以 上)	—	1.98	1.0
実施例 12	Au	二酸化チタン (比表面積 80m ² /g 以 上)	—	1.98	1.0
実施例 13	Pt	γ-アルミナ (比表面積 80m ² /g 以 上)	二酸化チタン 微粒子	0.76	20.0
実施例 14	Pt	γ-アルミナ (比表面積 80m ² /g 以 上)	二酸化チタン 微粒子	10.29	5.0
実施例 15	Pt	γ-アルミナ (比表面積 80m ² /g 以 上)	二酸化チタン 微粒子	0.94	15.0
参考例 16	Pt	—	二酸化チタン 微粒子	21.67	1.0
参考例 17	Au	—	二酸化チタン 微粒子	22.32	1.0
比較例 1	Pt	—	—	100	0
比較例 2	Pt	—	—	100	0

【0100】

<一酸化炭素の分解性>

構成した試料1gをアルミ容器に入れた後、アルミ容器を120℃に昇温し、100ppm程度の濃度の一酸化炭素を0.5L/minで通過するようにアルミ容器内を通す。アルミ容器内を通過した気体をテドラーパックに密封し、テドラーパック内の一酸化炭素濃度を一酸化炭素ガス検知管（株式会社ガステック製）を用いて測定した。

【0101】

分解率(%) = { (試験前の一酸化炭素濃度) - (試験後の一酸化炭素濃度) / (試験前の一酸化炭素濃度) } × 100

【0102】

< 耐久性評価 >

構成した試料1gをイオン交換水1000mlに浸漬させ、超音波洗浄器で30分間洗浄した後、一酸化炭素の分解性試験を行い、一酸化炭素の分解率を測定した。

【0103】

< 防塵性評価 >

各使用環境を想定し、それぞれに適した粉体を水平に置いた各試験サンプルの上部へ降りかけた後、試験サンプルを持ち上げて、軽くタッピングして除去可能なフライアッシュを取り除いた。この作業を50回繰り返した後、一酸化炭素の分解性試験を行い、一酸化炭素の分解率を測定した。

10

【0104】

製品に使用する例として、製鉄、製鋼、電気炉、鋳造、セメント、非鉄金属、アルミ、化学、砕石、その他工業材料、食品・薬品製造業、機械、電子部品などの産業分野の工場や、都市ごみ焼却炉や産業廃棄物焼却炉の排ガス処理設備のバグフィルターを想定して、燃焼排出ガス中のダストとして用いられているJIS 試験用粉体1の10種(フライアッシュ)を用いた。

【0105】

20

また、給湯器、石油暖房設備などを想定して、家庭用燃焼器具から発生するスス状の不完全燃焼物質として用いられているJIS 試験用粉体1の12種(カーボンブラック)を用いた。

【0106】

さらに、空気清浄機、電気器具など家電製品を想定して、屋内に存在する繊維状の綿ぼこり、煤、土埃の混合されたJIS 試験用粉体1の15種(混合ダスト)を用いた。

【0107】

表2は、各実施例、比較例における初期触媒性能評価結果及び超音波洗浄の後における触媒性能評価結果を示すものである。

【0108】

30

【表 2】

	乾燥温度 (°C)	ガス分解率 (%)		
		洗浄前	洗浄後	変化率
参考例 1	120	80	80	0
参考例 2	120	80	60	-20
実施例 3	120	80	80	0
実施例 4	120	85	85	0
参考例 5	120	60	60	0
実施例 6	120	80	60	-20
実施例 7	120	60	30	-30
実施例 8	120	85	85	0
実施例 9	120	70	70	0
実施例 10	120	70	70	0
実施例 11	120	80	80	0
実施例 12	120	85	85	0
実施例 13	120	90	90	0
実施例 14	120	90	90	0
実施例 15	120	90	70	-20
参考例 16	120	90	90	0
参考例 17	120	85	85	0
比較例 1	500	90	90	0

10

20

【0109】

表 3 は、各実施例、比較例における各種ダストの付着量を示すものである。

【0110】

【表 3】

	ダスト付着量 (mg)		
	フライアッシュ	カーボンブラック	混合ダスト
参考例 1	1	1	0
参考例 2	1	0	0
実施例 3	1	0	0
実施例 4	1	1	0
参考例 5	2	1	0
実施例 6	1	0	0
実施例 7	13	13	11
実施例 8	1	0	0
実施例 9	2	3	2
実施例 10	1	1	1
実施例 11	1	1	0
実施例 12	1	1	0
実施例 13	1	2	1
実施例 14	1	1	1
実施例 15	2	1	1
参考例 16	1	0	0
参考例 17	0	1	0
比較例 1	23	21	19

30

40

【0111】

表 4 は、各実施例、比較例における各種ダスト付着後の触媒活性評価結果を示すものである。

【0112】

【表 4】

	初期	付着ダスト					
		フライアッシュ		カーボンブラック		混合ダスト	
		ガス分解率 (%)	変化率 (%)	ガス分解率 (%)	変化率 (%)	ガス分解率 (%)	変化率 (%)
参考例 1	80	80	0	80	0	80	0
参考例 2	80	60	-20	60	-20	60	-20
実施例 3	80	80	0	80	0	80	0
実施例 4	85	80	-5	80	-5	80	-5
参考例 5	60	60	0	60	0	60	0
実施例 6	80	80	0	80	0	80	0
実施例 7	60	40	-20	40	-20	40	-20
実施例 8	85	85	0	85	0	85	0
実施例 9	70	70	0	65	-5	70	0
実施例 10	70	70	0	70	0	70	0
実施例 11	80	80	0	80	0	80	0
実施例 12	85	85	0	85	0	85	0
実施例 13	90	90	0	90	0	90	0
実施例 14	90	90	0	90	0	90	0
実施例 15	90	90	0	90	0	90	0
参考例 16	90	90	0	90	0	90	0
参考例 17	85	85	0	85	0	85	0
比較例 1	90	45	-45	45	-45	45	-45

【0113】

表 2 からわかるように従来品であるセラミックハニカム（比較例 1）においては、初期性能及び超音波による物理的な耐久性は優れているが、表 3 からわかるように防塵性を有しておらず、長期使用することにより表面を塵埃などで覆われることにより、性能が低下することが予想される。また、図 7 は、ダスト試験後の比較例 2 の表面写真であるが、不織布繊維に繊維状のダストが絡まっていることが分かる。

【0114】

一方、本実施例の防塵性を有する触媒担持体は、表 2 からわかるように、超音波洗浄前と後のガス分解率がほぼ変わらず、また表 4 からわかるように、様々な用途を想定した各種粉体を付着させても性能が低下していないことから、表面を塵埃などで覆われることがなく、長期に渡り性能を持続させることが可能であるといえる。また図 6 は、ダスト試験後の実施例 8 の表面写真であるが、塵埃や繊維状ダストが付着している様子はなく、防塵性があることが確認できる。

【0115】

ただし、シランモノマーを酸化触媒微粒子及び無機微粒子に対して45質量%加えた実施例（実施例 7）においては、粒子が凝集し、均一な膜の形成が困難であっただけでなく、表 2、4 からわかるように初期ガス分解効率が減少し、表 3 からわかるように、防塵性能の低下がみられた。

【0116】

また、シランモノマーを酸化触媒微粒子及び無機微粒子に対して0.005質量%加えた実施例（実施例 6）においては、表 3 からわかるように防塵性は有しているものの、表 2 からわかるように超音波洗浄にて洗浄後、ガス分解効率が減少した。

【図面の簡単な説明】

【0117】

【図 1】本発明の第 1 実施形態の防塵性を有する触媒担持体の模式図である。

【図 2】本発明の第 1 実施形態の防塵性を有する触媒担持体の模式図である。

【図 3】本発明の第 1 実施形態の防塵性を有する触媒担持体の模式図である。

【図 4】本発明の第 2 実施形態の防塵性を有する触媒担持体の模式図である。

【図 5】本発明の第 2 実施形態の防塵性を有する触媒担持体の模式図である。

【図 6】本発明の防塵性を有する触媒担持体の実施例のダスト付着試験後の表面写真である。

【図 7】比較例である従来品のダスト付着試験後の表面写真である。

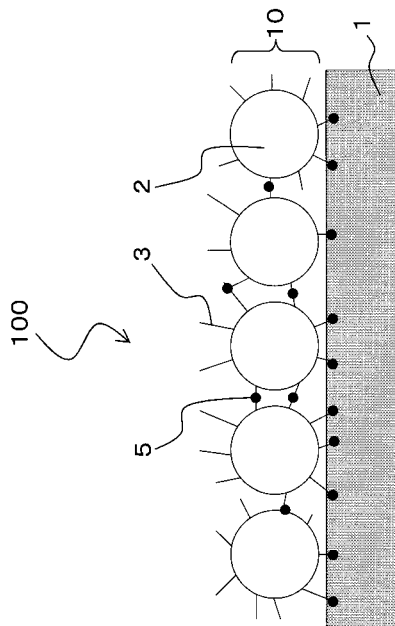
【符号の説明】

【 0 1 1 8 】

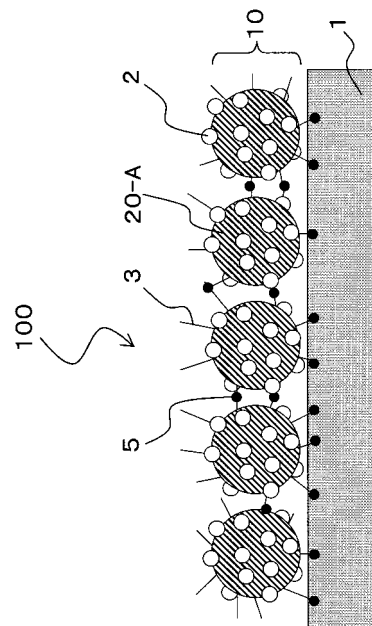
- 1 0 0 : 防塵性を有する触媒担持体
- 1 : 基体
- 2 : 酸化触媒微粒子
- 3 : シランモノマー
- 5 : 化学結合
- 1 0 : 触媒微粒子層
- 2 0 - A : 比表面積の高い無機微粒子
- 2 0 0 : 防塵性を有する触媒担持体
- 2 0 - B : 無機微粒子
- 3 0 : 無機微粒子層
- 4 0 : 触媒微粒子層

10

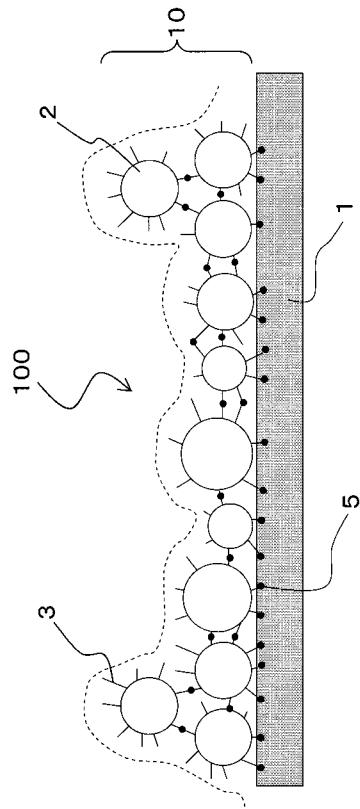
【図 1】



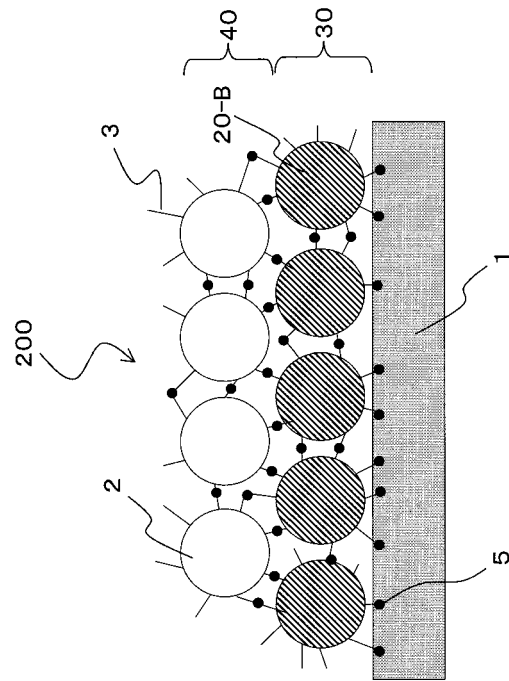
【図 2】



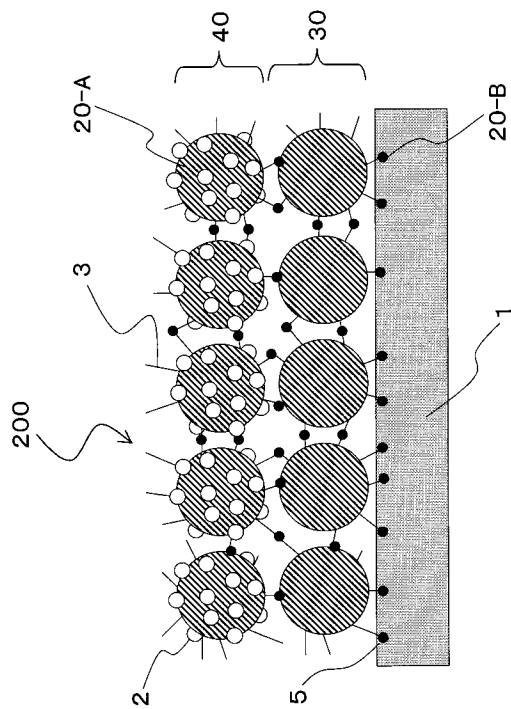
【図 3】



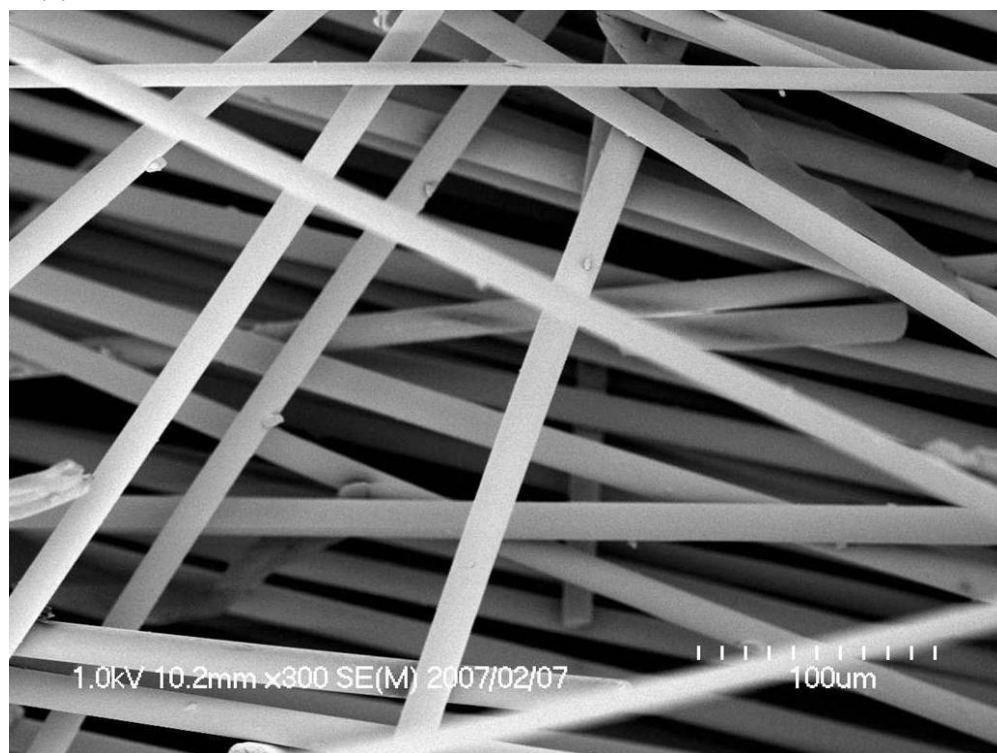
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 31/38 (2006.01) B 0 1 J 31/38 A

(72)発明者 本島 信一
東京都日野市豊田2丁目50番地の3 N B C株式会社内

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開2006-061320(JP,A)
国際公開第2004/078347(WO,A1)
特開2005-261997(JP,A)
特開2008-161838(JP,A)
特開2000-051708(JP,A)
特開2001-214150(JP,A)
特開平11-300216(JP,A)
特開2000-160056(JP,A)
特開2004-009680(JP,A)
特開2004-225430(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 J 21/00 - 38/74
B 0 1 D 53/86
B 0 1 D 53/94